

THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2003268215
Publication date: 2003-09-25
Inventor: SAKAI SATOSHI; NAKANISHI KOJI
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- **International:** *B60R13/04; C08J5/00; C08K3/00; C08K5/09; C08K5/29; C08L67/02; B60R13/04; C08J5/00; C08K3/00; C08K5/00; C08L67/00; (IPC1-7): C08L67/02; B60R13/04; C08J5/00; C08K3/00; C08K5/09; C08K5/29; C08L23/26; C08L67/02*
- **European:**
Application number: JP20020076993 20020319
Priority number(s): JP20020076993 20020319

Report a data error here

Abstract of JP2003268215

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic polyester resin composition which is excellent in melt thermal stability during molding while retaining high mechanical properties, dimensional stability, heat resistance, appearance, etc., inherent in a thermoplastic polyester resin and which economically gives molded articles for automotive exteriors having excellent surface appearance.

SOLUTION: This thermoplastic polyester resin composition, mainly comprising a polyethylene terephthalate resin, is characterized in that the melt flow rate M (g/10 min) measured at a molten resin temperature of 285[deg.]C under a load of 2,160 g after the adjustment of water content to 0.03% or lower and the melt flow rate M' (g/10 min) measured at a molten resin temperature of 285[deg.]C after 15 minutes dwelling satisfy inequality (1): $0.8 < M'/M < 1.2$.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-268215

(P2003-268215A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	3 D 0 2 3
B 6 0 R 13/04		B 6 0 R 13/04	Z 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/09		5/09	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-76993(P2002-76993)

(22) 出願日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 坂井 智

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中西 浩二

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性ポリエステル樹脂の高い機械的特性、寸法安定性、耐熱性や外観を保持して、成形時の熔融熱安定性に優れた熱可塑性ポリエステル樹脂組成物であって、得られた成形品は、高い表面外観を有する自動車外装用の成形品を経済的に提供すること。

【解決手段】 主としてポリエチレンテレフタレート系樹脂を含有する熱可塑性ポリエステル樹脂組成物であって、水分率が0.03%以下に調湿した後で、熔融樹脂温度が285℃において荷重2160gで測定したメルトフローレートをM (g/10min)、熔融樹脂温度285℃で15分滞留後に測定したメルトフローレートをM' (g/10min) としたとき、下記式(1)を満たすことを特徴とする熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

$$0.8 < M' / M < 1.2 \quad (1)$$

【特許請求の範囲】

【請求項 1】主としてポリエチレンテレフタレート系樹脂を含有する熱可塑性ポリエテル樹脂組成物であって、水分率が 0.03% 以下に調湿した後で、熔融樹脂温度が 285℃ において荷重 2160g で測定したメルトフローレートを M (g/10min)、熔融樹脂温度 285℃ で 15 分滞留後に測定したメルトフローレートを M' (g/10min) としたとき、下記式 (1) を満たすことを特徴とする熱可塑性ポリエテル樹脂組成物。

$$0.8 < M' / M < 1.2 \quad (1)$$

【請求項 2】(A) 主としてエチレンテレフタレートを繰り返し単位とするポリエチレンテレフタレート系樹脂 100 重量部に対し、(B) 酸変性されているポリオレフィン共重合体およびエポキシ変性されているポリオレフィン共重合体 0.1~20 重量部、(C) カルボジイミド化合物 0.01~10 重量部、(D) 炭素数 26 以上の脂肪族カルボン酸またはその誘導体 0.01~5 重量部、(E) 無機強化材 0.5~150 重量部を配合する請求項 1 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】請求項 1 ないし 2 のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物から得られる自動車外装部品用成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、成形加工時の熔融熱安定性に優れ、かつ高い表面外観を有する外装用熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関するものであり、自動車部品、電気部品や建材などの外装部品に使用されるものである。

【0002】

【従来の技術】従来、高い剛性と強度を必要とする外装材には、ガラス繊維高充填の半芳香族ポリアミド樹脂が使用されていたが、吸水による剛性低下や寸法変化が大きいことや、耐候性に劣るため、実使用の上で問題があった。また、吸水による剛性低下のないポリエステル樹脂成形品でも、繊維強化材の高充填で高い剛性は得られるが、熔融樹脂の粘度が大きくなるため成形性が悪くなり、また表面外観が損なわれるので外装材としての商品価値は小さく、実用化されなかった。成形性を改善するために熔融樹脂の温度を上げた場合、樹脂の劣化促進や分子量低下が起り、更には成形品の変色や焼けの発生が避けられず、また、金型温度を高めた場合は、ある程度の表面外観は改善されるものの、低分子量物や熱安定性に劣る配合物が析出して金型に付着する等の不具合が起り、表面が均一で外観ムラのない成形品を得るのが困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂の高い機械的特性、寸法安定性、耐熱性や外観を保持して、成形時の熔融熱安定性に優れた熱可

塑性ポリエステル樹脂組成物であって、得られた成形品は、高い表面外観を有する自動車外装用の成形品を経済的に提供することを課題とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため、鋭意、研究、検討した結果、特定のポリオレフィン重合体とカルボジイミド化合物を併用することで、高流動でしかもポリエステル樹脂の分解劣化が抑制され、さらに特定の炭素数 26 以上の脂肪族カルボン酸またはその誘導体を組み合わせる用いられ、射出成形時の金型へのデポジットの付着が抑えられ、高い表面外観の成形品が得られることを見出し、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、①主としてポリエチレンテレフタレート系樹脂を含有する熱可塑性ポリエテル樹脂組成物であって、水分率が 0.03% 以下に調湿した後で、熔融樹脂温度が 285℃ において荷重 2160g で測定したメルトフローレートを M (g/10min)、熔融樹脂温度 285℃ で 15 分滞留後に測定したメルトフローレートを M' (g/10min) としたとき、下記式 (1) を満たすことを特徴とする熱可塑性ポリエテル樹脂組成物。

$$0.8 < M' / M < 1.2 \quad (1)$$

および②(A) 主としてエチレンテレフタレートを繰り返し単位とするポリエチレンテレフタレート系樹脂 100 重量部に対し、(B) 酸変性されているポリオレフィン共重合体およびエポキシ変性されているポリオレフィン共重合体 0.1~20 重量部、(C) カルボジイミド化合物 0.01~10 重量部、(D) 炭素数 26 以上の脂肪族カルボン酸またはその誘導体 0.01~5 重量部、(E) 無機強化材 0.5~150 重量部を配合する前記①記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。さらに③前記①記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物から得られる自動車外装部品用の成形品である。

【0005】本発明に使用される(A) 主としてエチレンテレフタレートを繰り返し単位とするポリエチレンテレフタレート系樹脂は、ポリエチレンテレフタレートおよび/または 80 モル% 以上のエチレンテレフタレートを含むポリエチレンテレフタレート共重合体が用いられる。共重合のグリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリラクトン等が挙げられる。また、酸成分としては、公知の酸成分が共重合できる。例えば、ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セシン酸等が使用される。共重合成分が 20 モル% を越えると耐熱性や結晶性が低下しこの用途に好ましくない。また、フェノールとテトラクロロエタンの重量比で 6:4 の混合溶媒を使用し、30℃ で 0.4 g/dl の

濃度の還元比粘度が0.4以上、好ましくは0.5以上が使用される。なお、還元比粘度が0.4未満では耐衝撃性が低くなるので好ましくない。

【0006】また本発明においては、機械的強度と流動性を両立させる目的で、(B)成分として酸変性されているポリオレフィン共重合体およびエポキシ変性されているポリオレフィン共重合体とを併用して、含有することが好ましい。酸変性されているポリオレフィン共重合体単独では、流動性改良効果は見られるが、熔融樹脂温度が高い場合の熱安定性に劣り、また、エポキシ変性されているポリオレフィン共重合体単独では、機械的強度は向上するものの滞留時に増粘により、流動性が著しく低下するため好ましくない。酸変性されているポリオレフィン共重合体やエポキシ変性されているポリオレフィン共重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン- α オレフィン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体のアクリル酸共重合体、無水マレイン酸変性体、エポキシ変性体が挙げられる。この中でも、無水マレイン酸変性のポリプロピレン共重合体とポリオレフィンのエポキシ変性体の併用が好ましい。配合量は、0.1~20重量部、好ましくは、0.1~15重量部配合される。配合量が0.1重量部未満では熔融時の流動性の向上効果は小さく、また20重量部を越えると機械的、物理的性質、熱安定性等を害し、成形品の外観、成形性が低下するので好ましくない。

【0007】また本発明に使用される(C)カルボジイミド化合物は、ポリエチレンテレフタレート系樹脂の熔融時の熱安定性をさらに高めるために配合する。カルボジイミド化合物は、分子内に少なくともひとつのカルボジイミド基を有する化合物である。これらのカルボジイミドは、脂肪族、脂環族、芳香族のいずれかでも良い。例えば、ジフェニルカルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ヘキサメチレン-ビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、エチレン-ビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド等のモノ又はジカルボジイミド化合物、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチル-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリエチルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)等が挙げられる。該カルボジイミド化合物は、単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0008】前記カルボジイミド化合物の配合量としては、0.01~10重量部である。配合量が0.01重

量部未満では、熔融時の熱安定性に対して効果が小さく、10重量部を越えると成形時の流動性が悪くなり、熱可塑性ポリエステル樹脂の機械的特性が低下するので好ましくない。

【0009】また本発明においては、射出成形時の離型性を向上とともに、金型へのデポジットの付着を抑えるために(D)成分として、炭素数26以上の脂肪族カルボン酸またはその誘導体を配合する。炭素数26以上の脂肪族カルボン酸またはその誘導体としては、例えばモンタン酸、セロチン酸、メリシン酸等、又は該カルボン酸と脂肪族2価アルコールとのエステルやその部分ケン化物等があげられる。好ましくは、モンタンワックス酸を2価アルコールによりエステル化して得られたものやカルシウムにより部分的にケン化されたモンタンワックス酸のエステルである。配合量としては、0.01~5重量部である。0.01重量部未満では、成形時の離型が困難であり、5重量部を越えると成形品の表面外観が低下するので好ましくない。

【0010】また本発明には、用途によりポリエチレンテレフタレート系樹脂100重量部に対して、150重量部の(E)無機強化材が配合される。150重量部を越えると流動性や成形品の外観が低下し好ましくない。無機強化材としては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの繊維状強化材やチタン酸カリウムやホウ酸アルミニウムなどの針状結晶体やガラスビーズ、シリカ、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、ワラストナイト、カオリン、クレー、酸化マグネシウム、酸化アルミナ、硫酸バリウム等が挙げられる。これらの中でガラス繊維、タルク、ワラストナイト、マイカ、炭酸カルシウムやこれらの組み合わせが好ましい。これらの強化材は、ポリエチレンテレフタレート系樹脂との接着性向上すなわち強度や衝撃強度向上のためエポキシシランカップリング剤、やアミノシランカップリング剤あるいはチタネート系カップリング剤等を使用してもよい。

【0011】さらに本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、一般の離型剤、たとえば高級脂肪酸の金属塩やエステルと併用できる。また他の常用の添加剤、例えば熱安定剤、耐候剤、耐加水分解剤、顔料を添加してもよい。熱安定剤としては、ヒンダードフェノール系、チオエーテル系、ホスファイト系、フォスフォナイト系の化合物やこれらの組み合わせが挙げられる。耐候剤としてはカーボンブラック、ベンゾフェノン系、トリアゾール系、ヒンダードアミン系等が挙げられる。また、耐加水分解剤としては、ビスオキサゾリン、エポキシ、イソシアネート化合物が挙げられる。顔料としてはポリエチレンテレフタレート用の常用の耐熱顔料を使用することができる。

【0012】本発明に用いられる樹脂組成物は、前記の各成分を単軸押出機、2軸押出やニーダー等の装置を用いて混練することにより製造される。用いられる混練機

の種類や混練条件についての制限は特にない。また成形方法としては、特に限定されないが、射出成形が一般的である。

【0013】

【発明の実施の形態】前記方法によって得られた本発明の組成物から得られる成形品は、成形材料に顔料を配合した原着や塗装により着色されたり、またボルト締めや超音波溶着や振動溶着などの方法で2次加工されて、種々の成形品として使用される。具体的には、ブレーカカバー、ブレーカーベース、等の電気部品やエアフローメーター、エアポンプ、ボビン、コイルケースセンサーハウジング、ギヤケース、ルーフレール、ワイパー等の自動車部品等の用途に利用することができる。

【0014】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。なお本発明における物性評価は以下の方法により測定した。なお本発明における物性評価は以下の方法により測定した。

1)水分率：ベレットを140℃の除湿式の乾燥機で乾燥させた後、カールフィッシャー水分計（京都電子工業（株）製MKC-210）を用いて測定した。

2)熔融熱安定性（M' /M）：熔融樹脂温度が285℃、荷重2160gにおいて初期のメルトフローメートに対する滞留15分後のメルトフローメートの比率。

3)曲げ強度：ASTM-D790に準じた曲げ試験片を熔融樹脂温度が285℃において射出成形し、得られた試験片で曲げ試験を行い、最大強度を求めた。（成形条件）射出成形機：東芝IS-80EN

シリンダー温度：280-280-280-275℃

金型温度：120℃射出圧力：80MPa 射 30

出時間：8秒 冷却時間：20秒

4)シボ外観：シボ形状に加工された（シボ番手：TH-107）サイドゲートを有する平板（200×200、＊

＊厚み2.5mm）を射出成形し、表面のむらを観察した。

◎：シボむら、フローマーク、銀状等がほとんど認められない。

○：シボむら、フローマーク、銀状等がわずかに認められる。

△：シボむら、フローマーク、銀状等がかなり認められる。

×：シボむら、フローマーク、銀状等が著しい。

10 （成形条件）

射出成形機：住友重機SG-125

シリンダー温度：275-275-275-265℃

金型温度：130℃射出圧力：60MPa 射

出時間：8秒 冷却時間：25秒

5)金型デポジット：シボ形状に加工された（シボ番手：TH-107）サイドゲートを有する平板（200×200、厚み2.5mm）を金型温度130℃で、連続5.0ショット成形後の金型面の付着物の有無を観察した。

【0015】実施例1～9、比較例1～7

20 表1に示したように熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリオレフィン共重合体、カルボジイミド化合物、無機強化材の中から組み合わせを選択し、それらの所定量を計量後予備混合した。この予備混合体を、シリンダー温度をホッパー側から265-270-270-270℃に調節した35φの同方向2軸押出機のホッパーに投入し、スクリー回転数80rpmにて熔融混練しベレットを得た。このベレットを水分率が0.03%以下となるまで、140℃の除湿式の乾燥機で乾燥させた後に、熔融熱安定性、曲げ強度及び成形品のシボ外観の測定を実施し、評価した。その結果を表1および表2に示す。

【0016】

【表1】

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
PET1	重量部	100	100	100	100	100	—	100	—
PET2	重量部	—	—	—	—	—	100	—	100
PBT	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—
マレイン酸変性PP	重量部	5.0	—	—	5.0	8.0	5.0	3.0	—
マレイン酸変性PE	重量部	—	5.0	—	—	—	—	—	5.0
マレイン酸変性EEA	重量部	—	—	5.0	—	—	—	—	—
イソキソ変性PE	重量部	2.5	2.5	2.5	2.5	4.0	2.5	1.5	2.5
カルボジイミド	重量部	0.2	0.5	0.5	0.8	0.8	0.8	0.2	0.8
モンタン酸エステル	重量部	2.0	1.5	1.5	2.0	1.5	2.0	1.0	1.5
ガラス繊維	重量部	100	100	100	100	100	100	55	100
水分率	%	0.012	0.015	0.013	0.017	0.011	0.018	0.015	0.010
M：MFR（初期）	g/10分	9.8	8.6	8.8	8.4	8.2	12.3	23.1	10.9
M'：MFR（滞留15分後）	g/10分	8.9	8.0	8.1	8.0	7.9	11.4	20.8	10.0
熔融熱安定性 M' / M	—	0.91	0.93	0.92	0.95	0.96	0.93	0.90	0.92
曲げ強度	MPa	253	247	245	257	242	242	214	244
シボ外観	—	○	○	○	○	○	○	○	○
金型デポジット	—	○	○	○	○	○	○	○	○

【0017】

【表2】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
PET1	重量部	100	100	100	100	100	—	30
PET2	重量部	—	—	—	—	—	100	—
PBT	重量部	—	—	—	—	—	—	70
マレイン酸変性PP	重量部	10.0	—	—	—	—	—	—
マレイン酸変性PE	重量部	—	—	—	5.0	—	—	—
マレイン酸変性EEA	重量部	—	—	—	—	—	—	—
エポキシ変性PE	重量部	—	10.0	2.5	—	—	—	—
EEA	重量部	—	—	5.0	—	—	—	—
カルボジミド	重量部	0.5	0.8	0.5	0.5	—	0.8	—
モンタン酸エステル	重量部	1.5	2.0	1.5	—	2.0	1.0	2.0
ステアリン酸カルシウム	重量部	—	—	—	2.0	—	—	—
タルク	重量部	—	—	—	—	—	1.0	—
ガラス繊維	重量部	100	100	100	100	100	100	100
水分率	%	0.018	0.021	0.019	0.022	0.014	0.017	0.023
M: MFR(初期)	g/10分	15.7	8.5	7.2	9.3	10.6	11.9	13.8
M: MFR(滞留15分後)	g/10分	19.8	3.7	8.8	11.5	13.8	14.6	18.1
溶融熱安定性 M'/M	—	1.26	0.58	1.22	1.24	1.30	1.23	1.31
曲げ強度	MPa	244	251	243	245	241	246	240
シボ外観	—	○	△	△	△	x	△	△
金型デポジット	—	x	x	△	x	○	△	○

表1, 2において

PET1 : ポリエチレンテレフタレート 還元比粘度0.75

PET2 : ポリエチレンテレフタレート 還元比粘度0.64

PBT : ポリブチレンテレフタレート 還元比粘度1.1

ガラス繊維 : 3mmカット、繊維径10μ

タルク : 平均粒径4μ

カルボジミド : ステバザールP(ハイセル製)

モンタン酸エステル : ヘキストワックスOP(ヘキスト・ジャパン製)

マレイン酸変性PP : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン(MMP-006グラント・リマー製)

マレイン酸変性PE : 無水マレイン酸変性ポリエチレン(MME-001グラント・リマー製)

マレイン酸変性EEA : エチレン・エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体(本'ダインAX8390住友化学製)

エポキシ変性PE : エチレン・クリリルメタクリレート共重合体(レクスパールRA3150: 日本'オレフィン製)

EEA : エチレン・エチルアクリレート共重合体(エハルファクスA713三井化学製)

【0018】表1より明らかなように本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、溶融熱安定性に優れ、連続成形において金型へのデポジットの付着の無い、成形工程での生産性に優れており、又、得られた成形品は、シボむらの少ない表面を有していることが判る。

【0019】

【発明の効果】以上かかる構成よりなる本発明熱可塑性*

* ポリエステル樹脂組成物は、前記の表1から明らかなように、溶融熱安定性が0.9以上と大きく、シボ成形品において表面外観に優れる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供することができ、また生産性が高く、加工費の低減が可能であるので、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

タームコード(参考)

C 0 8 K 5/29

C 0 8 K 5/29

//C 0 8 L 67/02

C 0 8 L 23:26

23:26)

F ターム(参考) 3D023 AA01 AB00 AC00 AD02

4F071 AA14 AA46 AA88 AB17 AB20

AB26 AB27 AB28 AC09 AC12

AF13 AF45 AF54 AH07 BA01

BB05 BC06

4J002 AE034 BB212 BB252 CF031

CF041 CF051 CF061 CF081

CF091 CM053 DA018 DE078

DE148 DE188 DE238 DG048

DJ008 DJ018 DJ038 DJ048

DJ058 DK008 DL008 EF057

ER006 FA048 FA088